

⑫ 公開特許公報(A)

平3-80135

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)4月4日

C 03 C 25/02
D 06 M 13/50
15/227
15/263

N

8821-4G
9048-4L
9048-4L
9048-4L

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭発明の名称 サイジング剤およびサイジング剤で被覆されたガラス繊維

⑯特 願 平1-216097

⑰出 願 平1(1989)8月24日

⑱発 明 者 稲 飯 弘 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社
内
⑱発 明 者 田 中 秀 和 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社
内
⑱発 明 者 私 市 昭 夫 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社
内
⑲出 願 人 日本硝子繊維株式会社 三重県津市高茶屋小森町4902番地
⑳代 理 人 弁理士 松永 孝義 外1名

明 細 書

1、発明の名称

サイジング剤およびサイジング剤で被覆された
ガラス繊維

2、特許請求の範囲

(1) エチレン/アクリル酸エステル/無水マレイン酸の三元共重合体およびシラン系カップリング剤を含有するサイジング剤。

(2) エチレン/メタアクリル酸エステル/無水マレイン酸の三元共重合体およびシラン系カップリング剤を含有するサイジング剤。

(3) 請求項1ないし2記載のサイジング剤で被覆されたガラス繊維。

(4) 請求項3記載のガラス繊維で強化されたことを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

3、発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、熱可塑性樹脂組成物を用いたガラス繊維用サイジング剤および該サイジング剤で被覆

されたガラス繊維に関し、更に詳しくは、ポリカーボネート樹脂組成物および/またはポリカーボネート系アロイ樹脂組成物に、ガラス繊維含有量に関係なく高い衝撃強度を付与し、更に剛性を付与するガラス繊維用サイジング組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、各種熱可塑性樹脂にガラス繊維を充填することにより成形品の機械的特性、寸法安定性および耐熱性を改善する方法が行われてきた。この目的のためにガラス繊維強化処理剤としてエポキシエマルジョンあるいはウレタンエマルジョンなどのフィルム形成剤およびシラン系化合物を主成分とするサイジング剤が用いられていた。このサイジング剤の組成は、強化対象の熱可塑性樹脂の種類によって異なり、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物の物性に最も適したフィルム形成剤およびシラン系化合物の組合わせが選択使用され、最終的にガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物が構成される。この場合に上記サイジング剤はガラス

繊維とマトリックス樹脂の接着性を改善し、成形品の機械的強度を高めるものである。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性を高める方法だと接着性が高まれば高まるほど、押出成形、射出成形の混練時に繊維に剪断力がかかり折損するために、成形品中の繊維長が短くなり他の機械的強度に比べ衝撃強度があまり改善されないという欠点があった。

特に、ポリカーボネート樹脂を含む組成物は、ガラス繊維による補強によってむしろ、その衝撃強度が低下し、かつ、ガラス繊維の含有率によっても衝撃強度がまちまちになるといった欠点を有していた。この欠点を改良すべく、一般的には、ポリカーボネート樹脂中にゴム変性体、ワックス等を添加することによってその改良が試みられているが、ガラス繊維のサイジング剤によって、ガラス繊維の含有率によるポリカーボネート樹脂組成物等の衝撃強度の依存性を改良する目的としたものは見られない。

-3-

ラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物である。

本発明で使用されるエチレン共重合体は、その単量体成分がエチレン、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルおよび無水マレイン酸から成り、エチレン成分が50重量%未満あるいは98重量%を超えると該ガラス繊維で強化されたガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物の物性が低下するため好ましくない。また、無水マレイン酸成分が10重量%を超えると着色が大きくなる傾向があり、1重量%未満であると該ガラス繊維で強化されたガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物の物性が低下する。したがって、各単量体成分の混合割合をエチレンは50～98重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルは1～40重量%、および無水マレイン酸は1～10重量%で用いる。

α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルは、炭素数が3～8個の不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのアルキルエステルであって、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、ア

そこで、本発明の目的は、ガラス繊維含有樹脂組成物を成形中にガラス繊維が剪断されることを防ぎ、成形品中に長いガラス繊維を残し、成形品の衝撃強度を上げ、成形品衝撃強度のガラス繊維含有率依存性を無くすことのできるガラス繊維サイジング剤を提供し、かつ、高い衝撃強度と剛性を有する成形品を得るためのガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とし、特に、耐衝撃性、剛性が改善された成形品を与えるガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物およびガラス繊維強化ポリカーボネート系アロイ樹脂組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、次の構成により達成される。

すなわち、エチレン/アクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステル/無水マレイン酸の三元共重合体およびシラン系カップリング剤を含有するサイジング剤、上記サイジング剤で被覆されたガラス繊維および該ガラス繊維で強化されたガ

-4-

クリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチルおよびメタクリル酸イソブチルなどがあり、これらのうちでも、特に、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸メチルを用いると成膜フィルムの強靱性が高く、該ガラス繊維の集束性が向上するので好ましい。

また、シラン系カップリング剤は、ジアミノシラン、トリアミノシラン、クロロシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、ユレイドシラン、エボキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシランまたはこれらを組み合せたものを用い得るが、好ましくは、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)-N'- β' -(アミノエチル)- γ -アミ

-5-

-6-

ノプロビトリメトキシシラン、ア-グリシドオキシプロビトリメトキシシラン、ア-メタクリルオキシプロビトリエトキシシランからなる群より選択される一種または二種以上のシランである。

さらに、本発明で用いられる熱可塑性樹脂としてはポリカーボネート樹脂またはポリカーボネート樹脂と他のポリマー例えばアクリルニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂またはポリブチレン-テレフタレート樹脂とのアロイ樹脂が用いられる。

ここで、ポリカーボネートは4, 4-ジオキシジアルアルカン系ポリカーボネートであり、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)メタン、2, 2-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン等の4, 4-ジオキシジフェニルアルカンとホスゲンあるいはジフェニルカー

ボネートより得られるポリカーボネートである。

本発明に使用されるガラス繊維としては、熱可塑性樹脂の強化用として用いられるガラス繊維であれば、いずれでもよく、特に制限されない。この具体例として、チョップドストランド、ミルドファイバー、ロービングや織物等の連続繊維が挙げられる。

【作用】

本発明の効果の発現の要因は明確ではないが、従来の成形後のガラス繊維強化組成物中における、ガラス繊維の平均繊維長は、200~300 μ m程度であるのに対し、本発明の方法によれば、成形後のガラス繊維の平均繊維長は、300~600 μ m程度と、かなり長いものが残留しているところからすると、本発明のサイジング剤は、ガラス繊維と熱可塑性樹脂からなるマトリックス樹脂との接着性をむしろ従来のサイジング剤に比べて小さくすることにより耐衝撃性が向上したものと推測される。

【実施例】

-7-

実施例1~7

表1に示す組成及び組成割合で混合機に投入し、10~30℃で30分間混合撹拌して本発明のポリカーボネート強化用ガラス繊維サイジング組成物を得た。

得られた各組成物を用いてガラス繊維フィラメントの束(直径13ミクロンのフィラメント800本)をサイジングし、乾燥し、得られたガラス繊維ストランドを3mm長に切断し、それぞれのチョップドストランドを製造した。

これらのチョップドストランドのそれぞれを、いずれも市販されている成形用ポリカーボネート樹脂の所定量とV型ブレンダーで混合し、得られたそれぞれの混合物を常法に従い溶融押出機で溶融混合して押出し、切断して、直径2~3mm、長さ3mmのガラス繊維含有ベレットを得た。得られたベレットのそれぞれからアイゾット衝撃強度(ノッチ付)および曲げ弾性率を測定するための試験片を作成し、これらの強度を測定した。結果を表1に示す。

-9-

-8-

なお、物性値は次の方法により測定した。

アイゾット衝撃強度(ノッチ付1/8インチ)：

A S T M D 2 5 6 に従って測定した。

曲げ弾性率：A S T M D 7 9 0 に従って測定した。

ガラス繊維平均長：試験片を570~590℃にて焼成し、得られたガラス繊維を水中に分散し画像解析により測定した。(以下余白)

-10-

表 1

		実施例 1	2	3	4	5	6	7	比較例 1	2	3	4	5	6
		エチレン/アクリル酸メチル /無水マレイン酸 ①			エチレン/アクリル酸エチル /無水マレイン酸 ②		エチレン/アクリル酸ブチル /無水マレイン酸 ③		エポキシ樹脂エマルジョン			ウレタン樹脂エマルジョン		
サイジング剤	フィルム形成剤													
	シラン系化合物	エポキシ シラン	エポキシ シラン	エポキシ シラン	エポキシシラン アミノシラン		アミノシラン アクリルシラン		エポキシ シラン	エポキシ シラン	エポキシ シラン	アミノシラン	アミノシラン	アミノシラン
ガラス繊維 特 性	サイジング剤付着率(%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	繊維径(μm)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	ガラス繊維カット長(mm)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
成形品 特 性	ガラス繊維含有率(%)	10	20	30	10	30	10	30	10	20	30	10	20	30
	アイソット衝撃強度 $1/8''$													
	ノッチ付(kgcm/cm)	23	24	24	23	24	23	24	12	15	16	12	14	16
	曲げ弾性率 ($\times 10^3 \text{ kg/cm}^2$)	43	57	77	43	78	43	77	40	55	73	39	52	71
	成形品での ガラス繊維平均長(μm)	550	530	500	560	510	550	520	260	220	210	290	260	240

① エチレン/アクリル酸メチル/無水マレイン酸=90:8:2

② エチレン/アクリル酸エチル/無水マレイン酸=77:16:7

③ エチレン/アクリル酸ブチル/無水マレイン酸=52:28:10

エポキシシラン=γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン

アミノシラン=γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

アクリルシラン=γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン

-11-

【発明の効果】

本発明によるサイジング剤で処理したガラス繊維を用いた強化熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品は曲げ強度を下げないでしかも耐衝撃性、剛性を高くすることができる。また、ガラス繊維の組成物中での含有率の多少にかかわらず高い耐衝撃性を示す。

代理人 弁理士 松永孝義 外1名